

石化企业挥发性有机物排放控制策略研究

陈亚楠¹, 赵东风^{1*}, 欧阳振宇², 卢磊¹

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580;

2. 青岛欧赛斯环境与安全技术有限公司, 山东 青岛 266580)

摘要: 泄漏检测与修复(Leak Detection and Repair, LDAR)技术是控制石化企业挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)排放的有效策略。对国内外LDAR技术研究现状和相关法律法规进行综述,并以国内某石化企业为例,应用LDAR技术进行分析检测。结果表明,其密封点共74 388个,罐区密封点泄漏最为严重,泄漏率最高的设备类型为连接件,经过LDAR工作后泄漏率从0.48%降为0.33%。

关键词: 石化企业; 泄漏检测与修复; 挥发性有机物

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0012-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.003

Strategy for the control of volatile organic compounds from petrochemical enterprises

CHEN Ya-nan¹, ZHAO Dong-feng^{1*}, OUYANG Zhen-yu², LU Lei¹

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. Qingdao Oasis Environment & Safety Technology Co., Ltd., Qingdao 266555, China)

Abstract: Leak detection and repair (LDAR) technology is an effective strategy for the control of volatile organic compounds from petrochemical enterprises. The current status of LDAR technology at home and abroad, the related legal regulations and standards are also summarized. Taking a domestic petrochemical enterprise as an example, the detection results are analyzed based on the LDAR technology. The result shows that the device leakage rate falls from 0.48% to 0.33% through using LDAR technology in 74 388 of seal sections. The leakage rate of tank is the highest and the main leakage parts are adapting piece.

Key words: petrochemical enterprises; leak detection and repair; volatile organic compounds

1 LDAR 技术极为重要

近几年来,经济的迅猛发展和城市化的快速进程导致大气环境形势十分严峻,大气污染是我国最突出的环境问题之一^[1]。我国环保部规定的189种有毒空气污染物中,70%以上都是VOCs(挥发性有机物)^[2]。众所周知,我国大部分地区连续出现严重的雾霾天气,对民众正常生活、身心健康造成很大影响。雾霾天气产生的主要原因为空气中PM_{2.5}严重超标,研究表明,大气关键污染物PM_{2.5}和O₃的重要前体物确为VOCs^[3-4]。

美国环保局(EPA)定义VOCs是除CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐、碳酸铵之外,任何参加大气光化学反应的碳化合物;世界卫生组织(WHO)定义VOCs是熔点低于室温而沸点在50~260℃之间的挥发性有机化合物的总称^[5],物种成分较为复杂,涉及烷烃、不饱和烃、卤代烃、苯系物、有机酸、醇类、酯类等物种,是化工、印刷、涂料、电子等行业的特征污染物^[6]。

在石油化工生产过程中,所涉及的原料及产品

种类广泛,理化性质迥异、工艺条件苛刻、设备结构复杂。随着生产装置连续运行周期的增长,设备老化、物料腐蚀等导致管线、设备组件出现不同程度的泄漏。P. D. Kalabokas 研究表明,工序管路、储油罐和污水处理区域是炼厂中VOCs排放的主要贡献者之一^[7-10]。环保部环境工程评估中心在总结多年石化建设项目环境保护工作和相关行业污染管理成熟经验的基础上,通过对石化企业污染排放形式的深度剖析,将石化企业的VOCs污染源归为13种源项。表1为石化企业VOCs污染源归类解析。其中设备动静密封点泄漏是我国工业企业VOCs主要源项之一。据EPA估算,美国石化装置密封点泄漏的VOCs大约为70 367 t/a,占全厂总泄漏量的20%以上^[11]。例如一个千万吨级的炼油企业,可能有几十万甚至几百万个密封点,泄漏VOCs的量可能在几千至几万吨。

针对石化企业的VOCs泄漏现状,国外普遍采取对设备组件、管线可能的泄漏排放点进行直接检测,即通过实施泄漏检测与修复(LDAR)技术控制VOCs无组织排放,及时发现存在泄漏现象的部位,

表1 石化企业 VOCs 污染源归类解析

源项解析	排放形式	排放工况
设备动静密封点泄漏	无(有)组织	正常
有机液体储存与调和挥发损耗	无(有)组织	正常
固体物料堆存和装卸释放	无(有)组织	正常
有机液体装卸挥发损耗	无(有)组织	正常
废水集输、储存、处理处置过程逸散	无(有)组织	正常
工艺有组织排放(如重整装置再生排气)	有组织	正常
循环冷却水系统释放	无(有)组织	正常
非正常工况(含开停工及维修)排放	无(有)组织	非正常
火炬排放	有组织	非正常、正常
燃烧烟气排放(如锅炉、加热炉等设施 燃烧烟气)	有组织	正常
工艺无组织排放(如重整装置再生排气)	无组织	正常
采样过程排放	无组织	正常
事故排放	无组织	事故

并进行修复或替换,消除泄漏隐患,实现降低泄漏排放的目标。这对企业安全生产、节能减排和职员健康有着至关重要的意义^[12]。

2 LDAR 技术简介

泄漏检测与修复技术是在化工企业生产的全过程中物料发生泄漏进行控制的系统工程。通过固定或便携式检测仪器,定量检测或检查生产装置中法兰、阀门及各类管配件等易产生 VOCs 泄漏的密封点,并在一定期限内采取有效措施修复泄漏点,从而控制物料泄漏损失,减少对环境造成的污染。简称 LDAR^[13-14]。

为提高 LDAR 的效率,基于红外吸收的气体探测专用热像仪的快速定位严重泄漏设备的方法(Smart LDAR)运用而生。API 于 1997 年提出 Smart LDAR,2006 年美国 EPA 法规通过了 Smart LDAR 技术,2008 年发布了可用红外气体相机开展 Smart LDAR 的 AWP 规范。Smart LDAR 技术通过采用热像仪的手段进行观测,如果管线组件的泄漏量超过一定范围,操作人员可以清晰看到泄漏图像。Smart-LDAR 泄漏检出限在($10^{-1} \sim 10^2$) g/h 范围内,平均每分钟约可完成 35 个设备密封的检测,是传统 LDAR 效率的 4.3 倍^[15]。传统 LDAR 与 Smart LDAR 的对比情况见表 2^[16-17]。

典型的 LDAR 工作运行流程为:①根据管路和仪表流程图(PID, Piping & Instrument Diagram)确认 VOCs 质量分数 $\geq 10\%$ (或 5%)的所有物料流程和管线;②识别并现场定位上述流程和管线上的设备和管阀件,制作和安装带有唯一编号和条形码的金属标牌,并对设备和管阀件拍照;③记录设备与管阀件基

表2 传统 LDAR 与 Smart LDAR 的对比

项目	传统 LDAR	Smart LDAR
原理	便携式 FID	红外气体成像
最小检测浓度	$\leq 10^{-5}$ 定量	(几千~几万) $\times 10^{-6}$ 定性
检测能力	单点检测	大面积扫描设备区域
标准方法	EPA Method 21 (CWP)	EPA (AWP)
效率	300~500 个部件/(台·天)	3000~10000 个部件/(台·天)
适用性	常规全面检测,因为灵敏,在一定区域内将发现更多泄漏	高泄漏检测,开停工初期,因为速度快,在一定时间段内可能发现更多泄漏
仪器位置	泄漏组件附近	可远程监控泄漏
定位泄漏能力	无	可视化准确定位泄漏位置
仪器操作	较为简单	受风、观测角度、背景热源等影响,通常需要约 200 h 的专业训练
仪器重量	约 6 kg	约 2.4 kg
仪器费用(中国)	1.5 万~2.0 万美元/台	12 万~15 万美元/台

本信息(牌号、位置、设备组件描述、类型、亚类型、难于检测的管阀件(DTM)、险于检测(UTM)、物化性质及其他信息);④对设备和管阀件照片进行动静密封点标识,建立 LDAR 数据库;⑤设计 LDAR 检测路线,可检测的设备及管阀件实施常规 LDAR,难于检测或险于检测的实施 Smart LDAR,记录检测值,并在超过限定值的设备和管阀件上悬挂标识;⑥在规定时间内对泄漏设备进行维修,并复检,复检合格后,撤除泄漏标识,若必须停工才能修复的泄漏,作好记录,在装置停工检修时维修或更换。

3 国内外 LDAR 技术现状

3.1 国外 LDAR 技术现状

国外发达国家和地区在对 LDAR 技术研究多年的基础之上取得重要成果,形成了比较完整的泄漏检测管理和维修体系,并制定关于 VOCs 检测相关的法律法规和技术文件。美国、欧盟、加拿大、中国台湾地区等早已在石化化工行业开展设备泄漏检测与修复工作,均以美国 EPA Method 21 作为 LDAR 技术实施的依据^[18]。美国 EPA Method 21 定义了检漏仪器的相关参数及条件(如检测器、响应时间、响应因子等)和检测技术,包括用检漏仪器在可能泄漏管线组件的表面移动,测试 VOCs 浓度,将检测的 VOCs 浓度值与国家或地方标准规定限值进行比较,以确定是否泄漏、需要修复以及如何修复^[19]。

3.2 国内 LDAR 技术现状

我国 LDAR 工作起步较晚,现还处于起步阶段,

尚未形成完善的 LDAR 标准体系^[20]。不同地方、不同企业在项目建立、现场检测和核算方法的做法不统一。因此,我国亟需一套适合国内石化企业装置设备泄漏实际情况、统一的 LDAR 工作实施规范和核算体系^[11]。2015 年环保部环境工程评估中心编制了《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》及《石化企业泄漏检测与修复工作指南》,其中《石化企业泄漏检测与修复工作指南》中规定了受控设备、密封点 VOCs 泄漏检测与修复的项目建立、现场检测、泄漏维修等技术要求。

3.3 国内 LDAR 存在的问题

目前来看,国内开展 LDAR 仅为起步阶段,主要存在以下几个问题:

(1) LDAR 相关法律、法规及技术文件不够全面、详细。尽管石化行业开展 LDAR 减排效果显著,国内部分城市也已经开始试点并取得不错的成效,但由于法律、法规及技术文件等不规范,开展 LDAR 工作缺乏标准依据。

(2) 石化行业开展 LDAR 工作的基础数据不全,石化企业未形成动态化管理。例如 PID 图没有及时更新,装置实际密封点位置与 PID 图存在差异,导致现场工作进行困难。

(3) VOCs 核算时缺少基础数据,难以确定泄漏量。目前,国内 VOCs 排放量核算大多采用 EPA 推出的核算方法和模型,但由于工艺路线、原料或产品的理化性质存在较大差异等原因,EPA 的核算方法可靠性低。

(4) LDAR 信息化水平较低。信息化管理平台可将 LDAR 工作程序信息化、规范化,提高工作效率和准确率。目前国内本土化开发的信息管控平台,通常仅限于数据管理和生成基本结论报告,没有很好地与企业现有管理软件融合。

4 应用实例分析

4.1 实例概况

南方某石化企业年加工原油 1 200 万 t,拥有常减压蒸馏、延迟焦化、催化裂化、蜡油加氢裂化、芳烃联合、连续重整等 17 套主要生产装置和完善的公用工程系统,生产汽油、柴油、航煤、液化气、苯、石油焦等 15 大类产品,是当地石化工业区主要的 VOCs 排放企业之一。

在该石化企业开展 LDAR 工作,检测 420 万 t/a 延迟焦化、脱硫联合装置,以及动力部动力站、储运部储罐区、码头、汽车装车台、火炬系统这 7 个部分

的动静密封点。按照要求总计检测设备密封点 74 388 个,分类统计结果如表 3 所示。

表 3 国内某企业密封点分类统计

密封点设备类型	阀门	连接件	开口管线	泵密封	泄压装置	其他	合计
数量/个	17066	56168	996	96	35	27	74388

在 74 388 个密封点中,查找出 360 个泄漏点,整体泄漏率为 0.48%,有效修复漏点 113 个,泄漏点不停工维修修复率为 31.4%,维修后整体泄漏率降至 0.33%。

4.2 检测结果分析

4.2.1 不同装置泄漏率

该企业炼油装置泄漏检测统计结果见表 4,罐区的密封点泄漏率最高,为 1.29%;动力中心最低,没有查找到泄漏点。延迟焦化装置泄漏点共 167 处,其中加热炉火嘴检测出泄漏点 145 个,出现泄漏的主要介质为燃料气,加热炉火嘴泄漏率较高,应引起相关部门重视,同时采取加强日常对火嘴的维修和维护,定期更换加热炉软管的手段减少泄露。

表 4 国内某企业炼油装置泄漏监测统计结果

车间装置	密封点数/个	泄漏点数/个	泄漏率/%
延迟焦化	52596	167	0.32
脱硫联合	6740	40	0.59
罐区	10912	141	1.29
火炬系统	1700	3	0.18
码头	1123	2	0.18
汽车装车	677	7	1.03
动力中心	640	0	0

4.2.2 不同密封设备类型泄漏率

表 5 为不同密封设备类型的泄漏率,从中可以看出不同密封类型的泄漏率有很大差异,连接件的泄漏率最高,为 63.89%,因为连接件包括容易泄漏的法兰和加热炉火嘴等部件,其次为开口管线和阀门,分别为 19.17% 和 11.67%,泄压装置的泄漏率最低,仅为 0.28%。

表 5 不同密封设备类型的泄漏率

密封点设备类型	阀门	连接件	开口管线	泵密封	泄压装置	其他
泄漏率/%	11.67	63.89	19.17	3.05	0.28	1.94

4.2.3 不同介质类型泄漏率

根据 LDAR 实施的技术要求 VOCs 介质分为三大类:

(1) 气体/蒸汽:指在正常的作业条件下,设备管线中的工艺流体为气态。

(2)设备管线内满足以下条件的介质服务状态定义为轻液:①20℃时,蒸汽压大于0.3 kPa 有机物组分在所有介质中的质量分数之和不低于20%;②在150℃时,用 ASTM 方法 D86-78、82、90、93、95、96 进行蒸发,蒸发出的组分大于10%;③工况条件下,流体为液体。

(3)重液:除气体/蒸汽或轻液以外的介质状态。

按照要求,只检测介质为气体/蒸汽和轻液的管线。介质状态为轻液的密封点泄漏率为42.78%,介质状态为气体/蒸汽的密封点泄漏率为57.22%。

4.2.4 不同泄漏浓度泄漏率

按相关要求,静设备气体和轻液定义泄漏浓度为1 000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,泵密封定义泄漏浓度为5 000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。密封点中,泄漏点只有0.48%,表6为不同浓度区间泄漏点所占比例。从表中可以看出,泄漏点中浓度为1 000 ~ 5 000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 占了48.06%,超出仪器量程即大于30 000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的泄漏点虽然只占了11.11%,但却是 VOCs 排放量的主要贡献者。丁德武,高少华^[20]在2014年研究表明:检测结果不低于10 000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的泄漏点数量只占总密封点数的1%,但 VOCs 泄漏损失量却占总损失量的44%。由此可见泄漏浓度高的点虽然数量少,但在计算泄漏损失量中起主要作用。

表6 不同浓度区间泄漏点占比

泄漏检测值/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1000 ~ 5000	5000 ~ 10000	10000 ~ 30000	>30000
泄漏率/%	48.06	28.89	11.94	11.11

5 结论

石油化工行业作为我国工业生产的主导产业,工艺生产过程中会产生大量 VOCs 排放到大气中,其中设备与管阀件的泄漏是石化企业的主要无组织排放源之一。LDAR 技术是控制石化企业 VOCs 排放量的重要手段,但我国针对石化企业的 LDAR 技术才刚刚起步。

本文针对国内外 LDAR 技术的现状进行对比,并对某石化企业进行实证分析,探讨 LDAR 技术控制 VOCs 的有效性。在某石化企业共完成74 388个密封点现场检测,共检测出360个泄漏点。通过数据分析,在不同装置区中罐区泄漏率最高,为1.29%;泄漏部位主要为连接件,比例高达63.89%;介质为气体的管线较轻液更容易发生泄漏;泄漏浓度高的点所占比例小,却是泄漏量主要贡献者。经过对泄漏设备的有效修复,成功修复113

个泄漏点,泄漏率从0.48%降为0.33%。由此可见,在石化企业实施 LDAR 技术,对企业的节能降耗、环境的污染控制具有重大意义。

参考文献

- [1] Wei Wei, Cheng Shuiyuan, Li Guohao, *et al.* Characteristics of ozone and ozone precursors (VOCs and NO_x) around a petroleum refinery in Beijing, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(2): 332-342.
- [2] 赵毅,薛方明,陈莹. 中国加油站挥发性有机物排放研究[J]. *工业安全与环保*, 2013, (7): 15-17.
- [3] 莫梓伟,邵敏,陆思华. 中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(9): 2179-2189.
- [4] Rao B P S, Ansari F, Ankam S, *et al.* Estimating fugitive emission budget of Volatile Organic Carbon (VOC) in a petroleum refinery [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 75(1): 127-134.
- [5] 王鹏. 石化企业挥发性有机物排放源及排放量估算探讨[J]. *石油化工安全环保技术*, 2013, (1): 59-62.
- [6] 陈颖,李丽娜,杨常青,等. 我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨[J]. *环境科学*, 2011, 32(12): 3469-3475.
- [7] 严龙. 石化企业运行泄漏检测与维修程序的信息化策略[J]. *安全、健康和环境*, 2014, 14(4): 17-19.
- [8] 朱亮,高少华,丁德武,等. LDAR 技术在化工装置泄漏损失评估中的应用[J]. *工业安全与环保*, 2014, (8): 31-34.
- [9] Gariazzo C, Pelliccioni A, Filippo P Di, *et al.* Monitoring and analysis of volatile organic compounds around an oil refinery [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, 167(1/2/3/4): 17-38.
- [10] Kalabokas P D, Hatzianestis J, Bartzis J G, *et al.* Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(14): 2545-2555.
- [11] 周学双,崔书红,童莉,等. 石化化工企业挥发性有机物污染源排查及估算方法研究与实践[M]. 北京:中国环境出版社, 2015: 1-4.
- [12] 鲁君,李莉,林立,等. 挥发性有机化合物气体泄漏检测与修复技术[J]. *化工环保*, 2011, 31(4): 323-326.
- [13] 张雁雁,温鹏飞,胡颖华,等. 石化行业 VOCs 泄漏检测与修复体系的建立[J]. *环境与发展*, 2015, (5): 033.
- [14] 邹克华,张欣,翟友存,等. 石化企业挥发性有机污染物泄漏检测与修复技术[J]. *现代化工*, 2015, (10): 8-11.
- [15] 闫志明,王颖,李成宽,等. 中国环境科学学会学术年会论文集[C]. 北京:中国环境科学出版社, 2014.
- [16] 李凌波,刘忠生,方向晨,等. 炼油厂 VOC 排放控制策略——设备与管阀件泄漏[J]. *当代石油石化*, 2013, (9): 1-9.
- [17] Safitri Anisa, Gao Xiaodan, Mannan M Sam. Dispersion modeling approach for quantification of methane emission rates from natural gas fugitive leaks detected by infrared imaging technique [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2011, 24(2): 138-145.
- [18] 陈璐,张丽娜,周阳,等. 挥发性有机物泄漏检测与修复技术规范体系的设想研究[J]. *环境科学与管理*, 2015, 40(1): 5-9.
- [19] United State Environmental Protection Agency. CFR40 (Part 60 Method 21) determination of volatile organic compound leaks[S]. Washington D. C.: EPA, 1999.
- [20] 丁德武,高少华,朱亮,等. 基于 LDAR 技术的炼油装置 VOCs 泄漏损失评估[J]. *油气储运*, 2014, 33(5): 515-518. ■